



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11) **EP 0 742 179 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
13.11.1996 Patentblatt 1996/46

(51) Int. Cl.⁶: **C04B 28/02, C04B 40/00**
// (C04B28/02, 22:06, 22:14),
(C04B28/02, 22:08, 22:14)

(21) Anmeldenummer: 96106500.0

(22) Anmeldetag: 25.04.1996

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI NL PT SE

(30) Priorität: 09.05.1995 CH 1341/95

(71) Anmelder: Sika AG, vorm. Kaspar Winkler & Co.
CH-8048 Zürich (CH)

(72) Erfinder:
• Bürge, Theodor A.
8954 Geroldswil (CH)

• Bösch, Klemens,
8967 Widen (CH)
• Mai, Dieter,
8865 Bilten (CH)

(74) Vertreter: Blum, Rudolf Emil Ernst
c/o E. Blum & Co
Patentanwälte
Vorderberg 11
8044 Zürich (CH)

(54) **Alkalifreier, flüssiger Abbinde- und Erhärtungsbeschleuniger für Zement**

(57) Es werden Abbinde- und Erhärtungsbeschleuniger für Zement und diesen endthaltende Gemische beschrieben, die frei von Alkalimetallen und Chloriden sind und keine stark basischen Eigenschaften besitzen. Die Abbindebeschleuniger enthalten als Komponente

1. Kalziumsulfatdihydrat,
2. Amorphes Aluminiumhydroxid und/oder basische Aluminiumsalze.

Durch die Mischung von Kalziumsulfat, amorphem Aluminiumhydroxid und/oder basischen Aluminiumsalzen wird im Vergleich zur alleinigen Verwendung der zweiten Komponente des Beschleunigers eine wesentliche Verkürzung der Abbindezeit und eine rasche Entwicklung hoher Druckfestigkeiten erreicht.

Durch die Verwendung von Kalziumsulfat-Dihydrat können stabile, flüssige, dispersionförmige Beschleuniger hergestellt werden.

EP 0 742 179 A1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Abbinde- und Erhärtungsbeschleuniger für Zement, der insbesondere im wesentlichen alkalifrei ist und als Dispersion verwendet werden kann.

Es sind bereits viele Substanzen bekannt, welche das Abbinden und Erhärten von Beton beschleunigen. Die gebräuchlichsten sind u.a. stark alkalisch reagierende Stoffe, wie Alkalihydroxide, Alkalikarbonate, Alkalisilikate, Alkalialuminate, und Erdalkalichloride. Bei den stark alkalisch reagierenden Stoffen treten unerwünschte Belästigungen des Verarbeiters auf. So können solche Produkte die Haut sehr stark verätzen und Augenentzündungen und Hornhautverätzungen verursachen, welche die Sehfähigkeit beeinträchtigen können. Durch Einatmen des beim Verarbeiten entstehenden Staubes können auch schädliche Auswirkungen auf die Atemwege entstehen.

Betontechnologisch gesehen reduzieren stark alkalische Abbindebeschleuniger die Endfestigkeiten, vergrößern das Schwinden, was zu Rissbildung führen kann und deshalb die Dauerhaftigkeit eines Bauwerkes in Frage stellt.

Alkalihaltige Beschleuniger können ausserdem ausgewaschen werden und führen dadurch zu Verunreinigungen von Grund- und Trinkwasser sowie von Flüssen und Seen. Diese Verunreinigungen können auch zu Versinterungen von Drainagen und Entwässerungskanälen führen.

Chloridhaltige Abbindebeschleuniger sind in der Regel auf einer Baustelle unerwünscht, weil sie sowohl an den Armierungsseilen im Beton wie auch an Baustellengeräten zur Korrosion führen können.

Im weiteren ist bekannt, dass chloridhaltige Abbindebeschleuniger die Chemikalienbeständigkeit, vor allem die Sulfatbeständigkeit des Zementes, stark reduzieren.

Aus JP 511 444 25 ist ein Beschleuniger bekannt, der amorphes Aluminiumhydroxid und gegebenenfalls eine Mischung aus Gips-Dihydrat, -Hemihydrat und -Anhydrit enthält.

Dieser Beschleuniger ist für die Verwendung in dispergierter Form ungeeignet, er ist nicht lagerstabil, da Hemihydrat und Anhydrit mit Wasser aushärten.

Ziel der vorliegenden Erfindung war es deshalb, einen Abbinde- und Erhärtungsbeschleuniger für Zement bereitzustellen, der vorzugsweise alkalifrei ist und - falls gewünscht - als wässrige Dispersion eingesetzt werden kann.

Dieses Ziel wurde erreicht durch das Bereitstellen eines Abbinde- und Erhärtungsbeschleunigers, der neben Kalziumsulfat in Form des Dihydrats zusätzlich amorphes Aluminiumhydroxid und/oder amorphe und/oder kristalline basische Aluminiumsalze gemäss Anspruch 1 enthält. Weitere Aspekte der Erfindung sowie bevorzugte Ausführungsarten sind in den Neben- resp. Unteransprüchen definiert.

Die meisten heute gebräuchlichen Aluminiumkomponenten für die Beschleunigung des Abbindens und Erhärtens von Beton, wie Kalziumaluminate und Kalziumsulfatoaluminate, sind ungeeignet für flüssige Beschleuniger, da sie mit Wasser reagieren. Die löslichen Salze, wie Aluminiumsulfate oder Aluminiumnitrate, sind ungeeignet, weil ihre Lösungen zu verdünnt sind um eine genügende Abbinde- und Erhärtungsbeschleunigung des Betons bei einer Dosierung von höchstens 10 % des Zementgewichts zu erreichen. Andere Salze, wie Alaune enthalten unerwünschte Alkalien.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass eine Mischung enthaltend

1. Kalziumsulfat, z.B. in Form von Gips (Kalziumsulfatdihydrat), Phosphatgips oder Mischungen davon mit weniger als 50 % Verunreinigungen wie Metallsulfate oder andere Kalziumsalze, und

2. Amorphes Aluminiumhydroxid, und/oder basische Aluminiumsalze, wobei ein bevorzugtes basisches Aluminiumsalz amorphes basisches Aluminiumsulfat¹, mit weniger als 25 % von anderen Anionen wie Phosphate, Carbonate, Azetate, Formiate, etc.

ein sehr guter alkalifreier Abbinde- und Erhärtungsbeschleuniger für Zement ist, der gut als wässrige Dispersion eingesetzt werden kann.

In der vorliegenden Erfindung wurde zum ersten Mal ein in flüssiger Form anwendbarer, alkalifreier Beschleuniger mit ausgezeichneter Abbinde- und Erhärtungsbeschleunigung in einem Produkt vereint.

Für diesen werden - neben der obengenannten Komponente 2 - als Komponente 1 Gips (Kalziumsulfatdihydrat), Phosphatgips oder Mischungen davon mit weniger als 50 % Verunreinigungen wie Metallsulfate und andere Kalziumsalze eingesetzt und ferner

3. Wasser (bevorzugt Trinkwasser)

4. bis zu 10 % Zusätze von Dispergierhilfsmitteln wie sulfonierte Melamin- oder Naphthalin-Formaldehyd-Kondensate, Polymere oder Copolymere der Acryl- oder Methacrylsäure oder deren Derivate, Phosphorsäurederivate, Phosphate und Polyphosphate, Zitronensäure, oder Salze der genannten Säuren,

5. bis zu 5 % Verdicker wie Bentonit, Bentone, amorphe Siliziumdioxide, fermentierte organische Biopolymere, Polyglykoether, Alginate, Acrylat- oder Urethanverdicker,

¹ Die Bezeichnung amorphes basisches Aluminiumsulfat steht für eine Mischung von amorphem Aluminiumhydroxid, worin ein Teil der Hydroxigruppen durch Sulfat ersetzt wurden. In Abhängigkeit von der Zahl der ersetzten Hydroxidgruppen, enthält die Mischung $Al(OH)_3$ und eine oder mehrere der folgenden Substanzen mit weiteren Verunreinigungen: $Al_2(OH)_4SO_4$, $AlOHSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$.

6. bis zu 5 % weitere Zusätze zur Vereinfachung der Produktion oder Applikation wie Konservierungsmittel, Entschäumer, Verflüssiger, etc.

Zur Herstellung des erfindungsgemässen Slurries können Gips und Aluminiumkomponente getrennt oder nach Vormischung, vorzugsweise mit Hilfe eines Dispergiermittels, in die wässrige Phase eingeführt werden. Zur Stabilisierung der Suspension wird vorzugsweise ein Verdicker eingesetzt. Sehr gut geeignete Dispergierhilfsmittel/Stabilisatoren sind beispielsweise Alkalisalze von Polyacrylsäuren und/oder Acrylsäurecopolymeren.

Als Alternative kann der Gips auch dem Beton oder Zement im Betonwerk oder auf der Baustelle zugegeben werden. Dies erlaubt höhere Konzentrationen der Aluminiumkomponente im Slurry und daher eine geringere Dosierung des Beschleunigers auf der Baustelle. Dies ist möglich, weil Gips, d.h. das Kalziumsulfatdihydrat, alleine keine beschleunigende Wirkung auf das Abbinden des Betons hat und deshalb im Beton vorhandene Feuchtigkeit unkritisch ist. Der pH-Wert des Slurries sollte nicht stark basisch oder sauer sein, damit die Wirksamkeit nicht durch Eindicken oder Kristallisation beeinträchtigt wird.

Die erfindungsgemässen Beschleuniger können nicht nur dispergiert in Wasser, sondern auch als Pulver zur Anwendung gelangen. Durch den Einsatz geeigneter Dispergierhilfsmittel können Dispersionen mit einem Feststoffgehalt bis zu 80 % hergestellt werden.

Bei der Verwendung der Beschleuniger in Pulverform werden diese mit dem trockenen Zement oder mit dem trockenen Mörtel oder Beton vorgemischt und diese Mischung anschliessend durch Zugabe von Wasser ausgehärtet. Obschon diese Verwendung gute Resultate liefert, ist die Verwendung der Beschleuniger als Dispersion bevorzugt, da sich damit leichter homogene Durchmischung mit der bindemittelhaltigen Komponente erzielen lässt.

Selbstverständlich können die erfindungsgemässen Beschleuniger auch vor der Anwendung im Werk bei der Bindemittelherstellung oder unmittelbar bei der Verwendung dem trockenen Bindemittel alleine oder dem vorfabrizierten trockenen Mörtel oder Beton zugemischt werden.

Wie bereits oben erwähnt können die erfindungsgemässen Beschleuniger dem trockenen oder mit Wasser angemachten Bindemittel, Mörtel oder Beton im Werk (vorzugsweise trockene bindemittelhaltige Komponente und pulverförmiger Beschleuniger oder beliebig feuchte, bindemittelhaltige Komponente und Gips) oder auf der Baustelle zugegeben werden. Die Zugabe kann im Mischer, in der Förderpumpe, der Förderleitung, der Vorbenetzungsdüse, der Spritzdüse erfolgen oder der Beschleuniger kann über einen statischen Mischer mit einem Pulverdosiervorgat oder einem Flüssigdosiergerät direkt in die Mischung oder mit der Förderluft zugegeben werden.

Der Gips ist Bestandteil des Beschleunigers, damit sich im Beton das Mineral Ettringit bilden kann, welches massgeblich für die Erhärtungsbeschleunigung verantwortlich ist.

Das Mol-Verhältnis Aluminium zu Sulfat (umfassend alle im Beschleuniger enthaltenen Sulfationen) liegt üblicherweise im Bereich von 0,1 bis 10.

Der Beschleuniger gelangt üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 20 Gewichtsprozent (Trockensubstanz), bezogen auf das Gewicht des Zements, zum Einsatz.

Anwendungsmöglichkeiten dieses Beschleunigers liegen in der Herstellung vorfabrizierter Elemente und dem Beschleunigen von auf der Baustelle hergestellten Betons. In ersten Falle kann die übliche Erhärtungsbeschleunigung durch Wärme (Elektro- oder Ölheizung oder Dampf) verkürzt oder gar eliminiert werden oder es kann auch bei tiefer Temperatur weiterbetoniert werden. Anwendungen ergeben sich auch bei der Herstellung rasch abbindender Zement- und Mörtelmischungen, speziell zum Fixieren von Fertigteilen, Gussstücken, etc.

Ein weiteres Einsatzgebiet ist das Beschleunigen der Erhärtung von Zementaufschlämmungen, welche für die Abdichtung und Verfestigung von Fels, Lockergestein und Böden verwendet wird.

Ein besonderes Einsatzgebiet ist der Spritzmörtel und Spritzbeton. Solche Mörtel und Betone dienen zur Herstellung von Bauwerken des Hoch- und Tiefbaus, sowie für den Ausbau und die Auskleidung von unterirdischen, natürlich oder künstlich geschaffenen Hohlräumen, wie Stollen-, Tunnel- oder Bergbauten, bei welchen der Beton den statischen Erfordernissen entsprechen, sowie wasserdicht sein muss. Sie dienen ebenfalls zur Konsolidierung von Baugruben, Böschungen, lockeren Felswänden, etc.

Die erfindungsgemässen Beschleuniger sind sowohl für das Trocken- als auch für das Nassspritzverfahren geeignet.

Die Erfindung wird in der Folge anhand von Beispielen zusätzlich erläutert.

Beispiel 1

Es wurden zwei verschiedene Slurrybeschleuniger hergestellt und im Trockenspritzen auf ihre Wirkung im Beton untersucht.

Slurry A: (wenig Gips)	25,00 %	amorphes Aluminiumhydroxid
	15,00 %	Gips
	1,50 %	modifizierte Polyacrylsäure
	0,10 %	Konservierungsmittel
	0,05 %	organischer Verdicker
Slurry B: (viel Gips)	58,35 %	Wasser
	25,00 %	amorphes Aluminiumhydroxid
	35,00 %	Gips
	5,00 %	modifizierte Polyacrylsäure
	0,10 %	Konservierungsmittel
	0,05 %	organischer Verdicker
	34,85 %	Wasser

Der Spritzbeton für das Trockenspritzverfahren enthielt 350 kg/m³ Portlandzement und das Grösstkorn betrug 8 mm. Eine Aliva AL 246 Spritzbetonmaschine mit einem 3,6 l Rotor und 40 m Schlauch mit einem Innendurchmesser von 32 mm wurde eingesetzt. Das Abbindeverhalten wurde über den Penetrationswiderstand mit einer Mecmesin microprocessor force gauge und einem Nadelaufsatz bestimmt.

Beschleuniger	Penetrationswiderstand in N nach					
	1 min	5 min	10 min	20 min	30 min	40 min
5.8 % Slurry A	10	50	130	330	410	>500
9.6 % Slurry A	10	70	210	430	490	>500
5.8 % Slurry B	15	50	120	330	440	>500
9.2 % Slurry B	15	60	200	420	>500	

Beschleuniger	Druckfestigkeit von Bohrkernen im Alter von [MPa]			
	1 Tag	7 Tagen	28 Tagen	90 Tagen
5.8 % Slurry A	20.8	41.3	48.0	54.3
9.6 % Slurry A	weich	36.7	43.8	49.7
5.8 % Slurry B	33.3	50.6	58.5	65.0
9.2 % Slurry B	27.2	48.1	57.8	64.2

Es ist offensichtlich, dass Beton mit dem Slurry B (mit der grösseren Gipsmenge) beschleunigt, eine deutlich bessere Festigkeitsentwicklung im Vergleich zum Slurry A zeigt.

Beide Slurries sind mindestens vier Monate lagerstabil und zeigen keinen Aktivitätsverlust während dieser Zeit.

Beispiel 2

Nassspritzbeton mit 425 kg/m³ Portlandzement und maximaler Korngrösse von 8 mm wurde im Dichtstromverfahren appliziert. Als Betonpumpe wurde ein Aliva 277 Aggregat verwendet. Als Vergleich wurden zwei Slurries und ein kommerziell erhältlicher flüssiger Alkali-aluminat/hydroxid/carbonat Beschleuniger (Sigunit) verwendet.

Slurry C (ohne Gips):	22,50 %	amorphes basisches Aluminiumsulfat ¹
	2,50 %	modifiziertes Polyacrylsäuresalz
	0,10 %	Konservierungsmittel
	0,40 %	organischer Verdicker
	74,50	Wasser
Slurry D (mit Gips):	21,10 %	amorphes basisches Aluminiumsulfat ¹
	25,80 %	Gips
	2,30 %	modifiziertes Polyacrylsäuresalz
	0,1 %	Konservierungsmittel
	0,40 %	Organischer Verdicker
	50,30 %	Wasser

¹ Die Bezeichnung amorphes basisches Aluminiumsulfat steht für eine Mischung von amorphem Aluminiumhydroxid, worin ein Teil der Hydroxigruppen durch Sulfat ersetzt wurden. In Abhängigkeit von der Zahl der ersetzten Hydroxidgruppen, enthält die Mischung $Al(OH)_3$ und eine oder mehrere der folgenden Substanzen mit weiteren Verunreinigungen: $Al_2(OH)_4SO_4$, $AlOHSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$.

Beschleuniger	Eindringwiderstand in N nach					
	1 min	10 min	20 min	40 min	60 min	120 min
6 % Slurry C	1	21	50	110	130	180
9 % Slurry C	1	40	65	110	150	270
6 % Slurry D	1	25	55	120	150	210
9 % Slurry D	1	40	120	190	270	330
12 % Slurry D	1	50	140	260	360	450
6 % Sigunit	7	50	125	160	200	240

Beschleuniger	Druckfestigkeit von Bohrkernen in MPa nach			
	1 Tag	7 Tagen	28 Tagen	90 Tagen
6 % Slurry C	13.2	31.1	37.7	42.2
9 % Slurry C	9.5	28.9	36.0	40.1
6 % Slurry D	18.4	36.9	47.5	52.9
9 % Slurry D	16.9	34.7	42.8	48.8
12 % Slurry D	13.8	31.3	39.3	44.9
6 % Sigunit	14.5	21.0	27.2	32.2

Auch im Nassspritzdichtstromverfahren ergibt der Zusatz von Gips eine deutliche Verbesserung der Druckfestigkeiten.

Beispiel 3

Das Auslaugverhalten wurde wie folgt bestimmt:

Von den Spritzbetonversuchen aus Beispiel 2 wurden 95 mm Bohrkern genommen, in 10 mm dünne Scheiben geschnitten und nach 28 Tagen Aushärtung auf eluierbare Anteile untersucht. Die Methode wurde von der Technischen Universität München, Institut für Bauingenieurwesen II, Leitung Prof. Dr. R. Springenschmid, übernommen.

6 % des käuflichen flüssigen Kaliumaluminat/Kaliumhydroxid/Kaliumcarbonat-Beschleunigers (Sigunit) aus Beispiel 2 ergaben folgende Eluatkonzentrationen:

Alkalien (Na^+/K^+)	98,5 mg/l
SO_4^-	2,4 mg/l
Ca^{++}	140,3 mg/l

6 % des erfindungsgemässen flüssigen Beschleunigers (Slurry D) aus Beispiel 2 ergaben folgende Eluatkonzentrationen:

Alkalien (Na^+/K^+)	15,6 mg/l
SO_4^-	1,2 mg/l
Ca^{++}	61,0 mg/l

Patentansprüche

1. Abbinde- und Erhärtungsbeschleuniger enthaltend Kalziumsulfat, dadurch gekennzeichnet, dass er a) als Kalziumsulfat das Kalziumsulfatdihydrat und b) amorphes Aluminiumhydroxid und/oder ein amorphes und/oder kristallines basisches Aluminiumsalz enthält.
2. Beschleuniger nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass er alkali- und chloridfrei ist.
3. Beschleuniger nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das basische Aluminiumsalz ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Sulfat, Nitrat, Karbonat, Phosphat, Azetat, Formiat oder Mischungen derselben.

4. Beschleuniger nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass er mindestens 10 Gew.-% amorphes Aluminiumhydroxid und/oder amorphes und/oder kristallines basisches Aluminiumsalz und bis zu 90 Gew.-% der Kalziumsulfatverbindung enthält.
5. Beschleuniger nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass er ein Mol-Verhältnis Aluminium zu Sulfat von 0,1 bis 10 aufweist.
6. Beschleuniger nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass er dispergiert in Wasser vorliegt.
7. Beschleuniger nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass er mindestens ein Dispergierhilfsmittel enthält.
8. Beschleuniger nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Dispergierhilfsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Polymere oder Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure oder Derivate davon, sulfonierte Melamin- oder Naphthalin-formaldehydkondensate oder Phosphonsäurederivate oder eine Mischung derselben.
9. Beschleuniger nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass er mindestens ein Verdickungsmittel enthält.
10. Beschleuniger nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Verdickungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Bentonit, Bentone, amorphe Siliziumdioxide, fermentierte organische Biopolymere, Alginate, Polyglykolether, Acrylat oder Urethanverdicker oder Mischungen derselben.
11. Beschleuniger nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass er in mindestens zwei Komponenten vorliegt, wovon die eine das Kalziumsulfat und die andere das amorphe Aluminiumhydroxid und/oder amorphe und/oder kristalline basische Aluminiumsalze enthält.
12. Verfahren zur Beschleunigung des Abbindens und Erhärtens von Zement sowie daraus hergestellten Mörtels und Betons, dadurch gekennzeichnet, dass man einem Gemisch, das den Zement enthält, einen Beschleuniger nach einem der Ansprüche 1 bis 11 in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Zementes, zugibt.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass der pulverförmige Abbinde- und Erhärtungsbeschleuniger mit dem trockenen Zement oder mit dem trockenen Mörtel oder Beton vorgemischt und diese Mischung anschliessend durch Zugabe von Wasser ausgehärtet wird.
14. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die das Kalziumsulfat enthaltende Komponente des Beschleunigers nach Anspruch 11 bei der Herstellung des Mörtels oder Betons im Werk und die das amorphe Aluminiumhydroxid und/oder amorphe und/oder kristalline Aluminiumsalz enthaltende Komponente auf der Baustelle zugemischt werden.
15. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Beschleuniger dem trockenen oder mit Wasser angemachten Bindemittel, Mörtel oder Beton im Werk, auf der Baustelle, im Mischer, in der Förderpumpe, der Förderleitung, der Vorbenetzungsdüse, der Spritzdüse oder über einen statischen Mischer mit einem Pulverdosiervorgat oder einem Flüssigdosiervorgat direkt in die Mischung oder mit der Förderluft zugegeben wird.
16. Verwendung des Beschleunigers nach einem der Ansprüche 1 bis 11 zur Beschleunigung des Abbindens und Erhärtens von Zement.
17. Verwendung des Abbinde- und Erhärtungsbeschleunigers nach einem der Ansprüche 1 bis 11 in Injektionsschlämmen, im Spritzmörtel oder Spritzbeton nach dem Trocken- oder Nassspritzverfahren.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 96 10 6500

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X,D	DATABASE WPI Week 7704 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 77-06802y XP002008477 & JP-A-51 144 425 (ONODA CEMENT KK) * Zusammenfassung *	1,2,4,5, 12,15,16	C04B28/02 C04B40/00 //(C04B28/02, 22:06,22:14), (C04B28/02, 22:08,22:14)
Y	---	6-10,17	
Y	EP-A-0 222 932 (SIKA AG) 27.Mai 1987 * Seite 6, Zeile 6; Ansprüche 1,2,7-9 *	6-10,17	
A	EP-A-0 076 927 (SIKA AG) 20.April 1983 * Seite 1, Zeile 13 - Zeile 15; Ansprüche 1,3,4,8 *	1,2,6, 8-10,12, 15-17	
A	EP-A-0 566 413 (R.P. PERITO) 20.Oktober 1993 * Seite 3, Zeile 27 - Zeile 30; Anspruch 8 *	1,3,12, 14	
A	DATABASE WPI Week 7930 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 79-55122b XP002008478 & JP-A-54 073 825 (SUZUKI) * Zusammenfassung *		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenamt DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 16.Juli 1996	Prüfer Daeleman, P
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentsdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03.92 (P04C0)

BEST AVAILABLE COPY